



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 60 123 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 F 10/02
C 08 F 4/60
C 08 F 4/42

②① Aktenzeichen: 199 60 123.2
②② Anmeldetag: 13. 12. 1999
④③ Offenlegungstag: 21. 6. 2001

DE 199 60 123 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

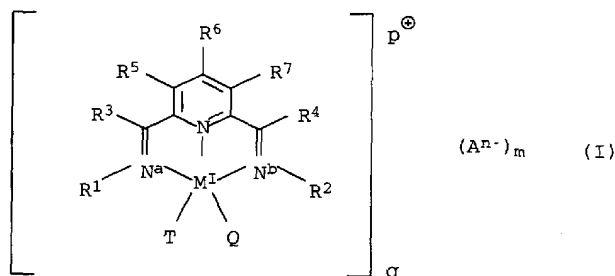
⑦② Erfinder:
Heinemann, Johannes, 79098 Freiburg, DE;
Mülhaupt, Rolf, Prof. Dr., 79117 Freiburg, DE;
Queisser, Joachim, Dr., 68165 Mannheim, DE;
Luinstra, Gerrit, Dr., 78467 Konstanz, DE; Geprägs,
Michael, Dr., 67245 Lambsheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

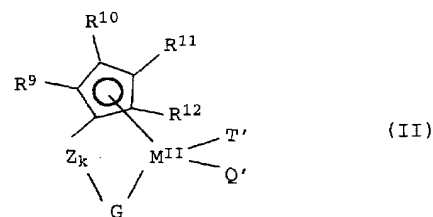
⑤④ Verfahren zur homogenkatalytischen Herstellung von hochverzweigten amorphen Polyolefinen

⑤⑦ Verfahren zur homogenkatalytischen Herstellung von hochverzweigten amorphen Polyolefinen mit elastomerm Eigenschaftsprofil aus Ethen, bei dem man in einem ersten Schritt

a) Ethen in Gegenwart einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel (I)



wobei R¹, R² C₄- bis C₁₆-Heteroaryl- oder C₆- bis C₁₆-Aryl mit Wasserstoffsubstituenten in den beiden vicinalen bzw. ortho-Positionen zur Verknüpfungsstelle zwischen Aryl- bzw. Heteroaryl und N^a bzw. N^b bedeuten, und ggf. eines Cokatalysators in einem inerten Lösungsmittel oligomerisiert, in einem weiteren Schritt
b) eine Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel (II)



zum Oligomerisationsgemisch nach a) gibt und in Gegenwart von Ethen die Reaktion fortführt und anschließend in einem Schritt c) das erhaltene Polymerprodukt isoliert.

DE 199 60 123 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur homogenkatalytischen Herstellung von hochverzweigten amorphen Polyolefinen mit elastomerem Eigenschaftsprofil ausgehend von Ethen.

Dem Fachmann ist bekannt, hochverzweigte Polyolefine, sofern sie ausreichend amorph sind, als elastomere Komponente Polymermischungen sowie Einzelpolymeren zwecks Zähmodifizierung beizumengen (s. a. Kunststoffe, 1999, 89, 154–162). Hochverzweigte Polyolefine bestehen im allgemeinen aus einem Polyethylenrückgrat mit in der Regel unterschiedlich langen, statistisch verteilten Alkylseitenästen. Anders als z. B. Polybutadienkautschuke weisen hochverzweigte Polyolefine üblicherweise keine Doppelbindungseinheiten auf und sind daher wenig oder überhaupt nicht empfindlich gegenüber Witterungseinflüssen.

Für die Herstellung verzweigter Polyolefine sind unterschiedliche Vorgehensweisen entwickelt worden. Nach einer in der US-Patentschrift 5,272,236 beschriebenen Vorschrift lassen sich 1-Alkene wie 1-Hexen oder 1-Octen in Gegenwart von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NCMe}_3)]\text{TiCl}_2$ als Katalysator mit Ethen zu verzweigtem Polyethylen copolymerisieren. Diese Variante erfordert stets die vorgeschaltete, separate Herstellung von 1-Olefinen. Beach und Kissin, Polym. Sci., 1984, 22, 3027, kombinieren zwei Ziegler-Natta-Katalysatoren, um ausgehend von Ethen verzweigte Polyolefine darzustellen. Mittels einer Katalysatormischung aus Titanalkoxiden und Triethylaluminium wird dabei zunächst in der Hauptsache 1-Buten erzeugt, das in Gegenwart von auf Magnesiumchlorid geträgtem Titanetrachlorid sowie Triethylaluminium mit Ethen copolymerisiert wird. Die Verzweigungsrate ist allerdings mit 20 Alkylverzweigungen pro 1000 C-Atomen zu gering, um ausreichend amorphes Material zu liefern. Außerdem stehen die geringen Ausbeuten einer Anwendung dieses Verfahrens nicht nur im technischen Maßstab entgegen.

Gemäß einer Vorschrift von Barnhart und Bazan, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 1082–1083, gelangt man ausgehend von Ethen ebenfalls zu verzweigten Polyolefinen, wenn zwei Metallocenkomplexe miteinander kombiniert werden. Dieses gelingt allerdings nur dann, wenn die Polymerisationsaktivität der verwendeten Übergangsmetallverbindungen gegenüber Ethen sehr gut aufeinander abgestimmt ist, da ansonsten entweder kein Polyolefinrückgrat oder aber keine einzupolymerisierenden 2-Alkene gebildet werden. Des weiteren ist nach Barnhart und Bazan darauf zu achten, daß die eingesetzten Übergangsmetallverbindungen keine dimeren Kupplungsprodukte aus den hergestellten 1-Alkenen liefern, was zu inhomogenen Produktgemischen führen würde. Außerdem dürfen die beiden in ihrer Reaktivität unterschiedlichen Metallocenverbindungen miteinander keine chemische Wechselwirkung eingehen. Diesen vielfältigen Vorgaben für die Herstellung von verzweigten Polyolefinen aus Ethen wird nach Barnhart und Bazan nur ein wohldefinierter Zirkonocenkomplex gerecht, der mit zwei Boratobenzolringen komplexiert ist, wobei die freie Valenz am Boratom jeweils mit einer Ethoxygruppe abgesättigt zu sein hat. Bereits der Austausch der Ethoxy- gegen eine Phenylgruppe führt nicht mehr zu den gewünschten verzweigten Polyolefinen.

Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414–6425, gelangen ausgehend von Ethen unter Verwendung eines Nickeldiiminkatalysators ebenfalls zu verzweigtem Polyethylen. Bei den Alkylverzweigungen handelt es sich jedoch überwiegend um Methylgruppen, weshalb das elastomere Eigenschaftsprofil der erhaltenen Polyolefine nicht stark ausgeprägt ist. Zwar werden mit entsprechenden Palladiumkomplexen ausgehend von Ethen hochverzweigte amorphe Polyolefine erhalten, allerdings sind die Produktivitäten derart gering, daß eine technische Anwendung nicht in Frage kommt.

Der kombinierte Einsatz von Olefinpolymerisationskatalysatoren führt bei Ahn et al., Polymer Engineering and Science, 1999, 39, 1257–1264, zu Polyethylen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung oder zu Polyethylen mit sehr breiter Molekulargewichtsverteilung. Die Autoren haben Ethen zunächst mit einer Metallocenverbindung, z. B. mit Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid oder Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid, umgesetzt, wobei die Reaktivität des verwendeten Katalysators durch Zugabe von Triethylaluminium reduziert werden mußte, und sodann die Reaktion nach Zugabe einer Ziegler/Natta-Verbindung, z. B. Titanetrachlorid-vanadiumoxydtrichlorid, fortgeführt.

Die Synthese von Polyolefinblends ausgehend von Ethen unter Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung, die aus einem Polymerisationskatalysator auf der Basis einer frühen Übergangsmetallverbindung und aus einem Polymerisationskatalysator auf der Basis einer späten Übergangsmetallverbindung besteht, findet sich in der DE-A 197 07 236 beschrieben. Als frühe Übergangsmetallverbindungen werden Ziegler/Natta-Katalysatoren, z. B. auf der Basis von Titanetrachlorid oder Metallocenkatalysatoren auf der Basis von Titan-, Zirkonium- oder Hafniumcyclopentadienylkomplexen, als späte Übergangsmetallverbindungen z. B. Diiminkomplexe des Nickels oder Palladiums eingesetzt. In den erhaltenen Polymerblends liegt lineares bzw. nur gering verzweigtes Polyethylen neben verzweigtem Polyethylen vor.

Fink et al., Macromol. Chem. Rapid Commun., 1991, 12, 697–701, haben Nickel-Ylidkomplexe mit verbrückten und unverbrückten Metallocenkomplexen kombiniert, um ausgehend von Ethen verzweigtes Polyethylen herzustellen. Der Anteil an eingebautem α -Olefin fällt jedoch regelmäßig sehr gering aus. Zudem werden nur durch grobe Mengen an Methylalumoxan als Cokatalysator akzeptable Aktivitäten erhalten, wobei eine verstärkte Dimerisierungsneigung in Kauf zu nehmen ist.

Aus der EP-A 0 250 999 ist der kombinierte Einsatz eines Nickel-Ylidkomplexes als Oligomerisationskatalysator mit einem auf Silicagel geträgerten heterogenen Chrompolymerisationskatalysator für die Herstellung verzweigter Polyolefine ausgehend von Ethen bekannt. Auf diese Weise werden allerdings nur Polyolefine mit sehr langen Alkylverzweigungen erhalten, weshalb Materialien mit teilkristallinem oder kristallinem, nicht jedoch mit amorphem Eigenschaftsprofil erhalten werden.

In der WO 99/10391 wird die simultane sowie sequentielle Verwendung voneinander verschiedener Polymerisationskatalysatoren beschrieben. Allerdings lassen sich selbst mit sterisch anspruchsvollen Nickeldiiminkomplexen und Bis(cyclopentadienyl)zirkonocendichloridkomplexen nur teilkristalline Materialien erhalten.

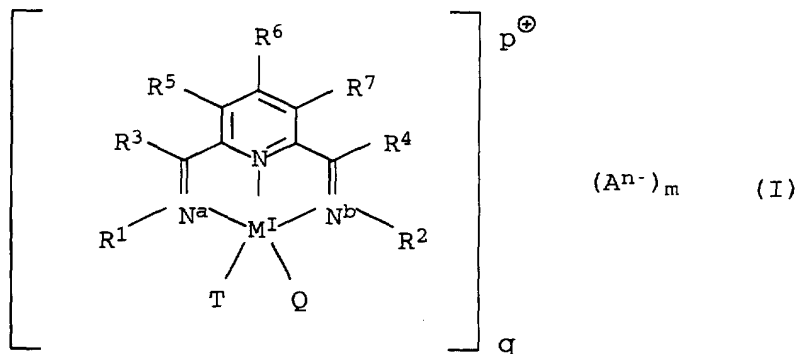
Gemäß WO 99/50318 werden für die Herstellung von verzweigten Polyolefinen aus beispielsweise Ethen tridentate Eisenbisiminkomplexverbindungen und Metallocenkatalysatoren entweder gleichzeitig oder sequentiell zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich allerdings nicht in reproduzierbarer Weise verzweigte Polyolefine mit ausreichend hohen Alkylverzweigungsraten und geeignetem Alkyl-verzweigungsmuster erzielen, die

gleichfalls über ein hinreichend elastomeres Eigenschaftsprofil verfügen, um als Zähmodifizier eingesetzt werden zu können. Hiergegen sprechen bereits die thermischen Eigenschaften der beschriebenen Polymere, die Schmelzpunkte $T_m \geq 100^\circ\text{C}$ aufweisen. Außerdem lassen sich die gebildeten α -Olefine nach dem beschriebenen Verfahren nicht verlässlich in die Copolymerkette einbauen, weshalb diese Verbindungen als Rückstände im Copolymer verbleiben und dieses verunreinigen und gegebenenfalls über zusätzliche Aufreinigungsschritte aufwendig abgetrennt werden müssen.

Es wäre wünschenswert, für die Herstellung hochverzweigter Polyolefine ausgehend von Ethen auf zwei oder mehrkomponentige Katalysatorsysteme zurückgreifen zu können, die sich einfach handhaben lassen, hohe Aktivitäten zeigen sowie zu hohen Verzweigungsraten und damit zu amorphen elastomeren Produkten führen. Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren verfügbar zu machen, mit dem auf präparativ einfache und effiziente Weise amorphe oder weitestgehend amorphe elastomere Polyolefine auch in technischem Maßstab in zufriedenstellender Weise erhalten werden können.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur homogenkatalytischen Herstellung von hochverzweigten Polyolefinen mit elastomerem Eigenschaftsprofil gefunden, bei dem man in einem ersten Schritt

a) Ethen in Gegenwart mindestens einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel (I)



in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

R^1, R^2 C_4 - bis C_{16} -Heteroaryl- oder C_6 - bis C_{16} -Aryl mit Wasserstoffsubstituenten in den beiden vicinalen Positionen zur Verknüpfungsstelle zwischen Aryl- bzw. Heteroaryl und N^a bzw. N^b ,

R^3, R^4 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil oder $Si(R^8)_3$ mit

R^8 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,

R^5, R^6, R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil oder $Si(R^8)_3$ oder funktionelle Gruppen auf der Basis der Elemente der Gruppen IVA bis VIIA des Periodensystems der Elemente oder R^5 und R^6 und/oder R^6 und R^7 bilden jeweils zusammen einen anellierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,

M^I Fe, Ru, Co, Rh, Ni oder Pd

T, Q neutrale oder monoanionische monodentate Liganden oder T und Q bilden zusammen eine Diketoenolateinheit oder eine C_2 - oder C_3 -Alkyleneinheit mit einer Methylketon- oder einer linearen C_1 - bis C_4 -Alkylester- oder Nitrilendgruppe,

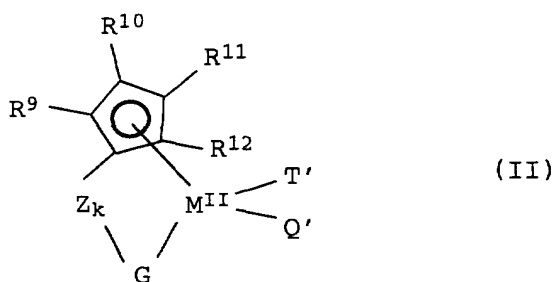
A ein nicht oder schlecht koordinierendes Anion,

m, p 0, 1, 2 oder 3,

q 1, 2 oder 3 und n 1, 2 oder 3

und ggf. eines oder mehrerer Cokatalysatoren in Form starker neutraler Lewis-Säuren, ionischer Verbindungen mit einem Lewis-sauren Kation oder ionischer Verbindungen mit einer Brönsted-Säure als Kation in einem inerten Lösungsmittel oligomerisiert, in einem weiteren Schritt

b) mindestens eine Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel (II)



in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

R^9 bis R^{12} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil oder $Si(R^8)_3$ oder funktionelle Gruppen auf der Basis der Ele-

mente der Gruppen IVA bis VIIA des Periodensystems der Elemente oder R^9 und R^{10} und/oder R^{11} und R^{12} bilden jeweils zusammen einen anellierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,

M^{II} ein Metall der Gruppe IIIB, IVB, VB oder VIB des Periodensystems der Elemente,

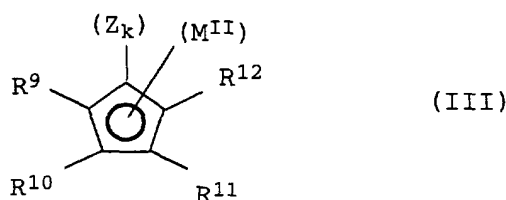
T', Q' ein Wasserstoffatom, ein C_1 bis C_{10} -Alkyl- oder C_6 -bis C_{20} -Arylrest, ein Halogenatom, -OR', -SR', -OSiR'₃, -SiR'₃, -CR'₂SiR'₃, -PR'₂, -NR'₂, Toluolsulfonyl, Trifluoracetyl, Trifluormethansulfonyl, Nonafluorbutansulfonyl, 2,2,2-Trifluoethansulfonyl,

Z -CR'₂-, -SiR'₂-, -GeR'₂-, -SnR'₂-, -BR'- oder -O- mit

R' C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 -bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkoxy, C_6 - bis C_{16} -Aryloxy oder Alkylaryloxy mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil,

k 1, 2 oder 3,

G -O-, -S-, -NR", -PR", -BR"-, -OR"-, -SR"-, -NR"₂, -PR"₂ oder ein Rest der Formel (III)



in dem die Substituenten R^9 bis R^{12} die vorgenannte Bedeutung haben, R" Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil oder C_3 - bis C_{30} Organosilyl, oder

Z_k und G bilden gemeinsam eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Struktur aus 4 bis 16 Ringkohlenstoffatomen oder

Z_k und R^9 und/oder R^{12} bilden gemeinsam ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem,

und ggf. weitere Kokatalysatoren wie unter Schritt a) beschrieben zum Oligomerisationsgemisch nach a) gibt und in Gegenwart von Ethen die Reaktion fortführt und anschließend in einem Schritt c) das erhaltene Polymerprodukt isoliert.

Die Reste R^1 und R^2 in der Verbindung (I) stellen C_4 -bis C_{16} -Heteroaryl- oder C_6 - bis C_{16} -Arylgruppen dar, die jeweils in ihren beiden vicinalen (ortho-) Positionen zu der Verknüpfungsstelle zwischen Iminstickstoffatom N^a bzw. N^b und dem Aryl- bzw. Heteroarylrest, d. h. z. B. im Fall eines Phenylrestes ortho-ständig zur kovalenten Bindung zwischen dem Phenylrest und dem Iminstickstoff mit Wasserstoffatomen substituiert sind.

Die Substituenten R^1 bzw. R^2 in einer Verbindung (I) können übereinstimmen oder hinsichtlich ihres aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystems und/oder weiterer, in nichtvicinaler Position vorliegender Substituenten voneinander abweichen.

Die Heteroaryl- oder Arylreste R^1 und R^2 können neben den beiden beschriebenen vicinalen bzw. ortho-ständigen Wasserstoffatomen einen oder mehrere Substituenten aufweisen. Als solche Substituenten kommen beispielsweise funktionelle Gruppen auf der Basis der Elemente aus den Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems der Elemente in Frage. Geeignet sind beispielsweise geradlinig oder verzweigtes C_1 - bis C_{10} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, partiell oder perhalogeniertes C_1 - bis C_{10} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkyl wie Trifluor- oder Trichlormethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, Triorganosilyl wie Trimethyl-, Triethyl-, Tri-t-butyl, Triphenyl- oder t-Butyldiphenylsilyl, die Nitro-, Cyano- oder Sulfonatogruppe, Amino, beispielsweise NH_2 , Dimethylamino, Di-i-propylamino, Di-n-butylamino, Diphenylamino oder Dibenzylamino, C_1 - bis C_{10} -Alkoxy, bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy oder t-Butoxy, oder Halogen wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Jodid.

Bevorzugt unter den Arylresten R^1 , R^2 sind die Phenyl-, Naphtyl- und Anthracenylgruppe. Besonders bevorzugt sind Phenyl- und Naphthylgruppen und insbesondere bevorzugt ist die Phenylgruppe, wobei diese Arylreste jeweils auch die vorgenannten weiteren Substituenten in den Positionen, die nicht vicinal bzw. ortho-ständig sind, tragen können.

Unter den vorgenannten Phenylresten sind diejenigen besonders geeignet, die in para-Position zur Anknüpfungsposition an den Iminstickstoff ein Wasserstoffatom oder einen Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Trichlormethyl-, Trifluormethyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Chlor- oder Bromrest aufweisen. Besonders bevorzugte Reste R^1 , R^2 sind beispielsweise 4-i-Propylphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Methoxyphenyl oder Phenyl.

Unter den in Frage kommenden C_4 - bis C_{16} -Heteroarylresten R^1 und R^2 im Sinne der vorliegenden Erfindung sind substituierte wie unsubstituierte Heteroarylreste zu verstehen, soweit sie in ihren beiden vicinalen Positionen zur Anknüpfungsstelle an den Iminstickstoff Wasserstoffatome aufweisen. Bevorzugt sind C_4 - bis C_9 -Heteroarylreste wie die Pyrrolidyl- (über ein Ringkohlenstoffatom mit dem Iminstickstoff verknüpft) oder die Pyrrolidgruppe (über den Pyrrolstickstoff mit dem Iminstickstoff verknüpft) oder die Imidazolyl- (C-N-verknüpft), Imidazolid- (N-N-verknüpft), Benzimidazolyl-, Benzimidazolid-, Pyrazolyl-, Pyrazolid-, Pyridinyl-, Pyrimidinyl-, Chinolyl- oder die Isochinolylgruppe. Unter diesen sind der Pyrrolidyl- sowie insbesondere der Pyrrolidrest hervorzuheben.

Als Reste R^3 und R^4 in (I) kommen Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, Silyl- ($Si(R^8)_3$), Amino- ($N(R^8)_2$), Ether- (OR^8) oder einen Thioetherrest (SR^8) in Frage. Unter den Resten R^3 und R^4 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy, t-Butoxy, Trifluormethyl, Phenyl, Naphthyl, Tölyl, 2-i-Propylphenyl, 2-t-Butylphenyl, 2,6-Di-i-propylphenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 4-Methoxyphenyl, Pyridyl oder Benzyl sowie insbesondere Wasserstoff,

Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl bevorzugt. Ligandverbindungen mit diesen Resten finden sich bei K. Vrieze und G. von Koten, Adv. Organomet. Chem., 1982, 21, 151–239, und J. Matei, T. Lixandru, Bul. Inst. Politeh. Isai, 1967, 13, 245, beschrieben. Des weiteren sind als heterocyclische Systeme ³, R⁴ 1,4-Dithiane, wie in WO 98/37110 beschrieben, bevorzugt.

Die Reste R⁵, R⁶ und R⁷ bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen ein Arylteil oder ein Silylrest (Si(R⁸)₃) oder eine funktionelle Gruppe auf der Basis der Elemente der Gruppen VA bis VIIA des Periodensystems der Elemente. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Amino, wie NH₂, Dimethylamino, Di-i-propylamino, Di-n-butylamino, Diphenylamino oder Dibenzylamino, C₁- bis C₁₀-Alkoxy, bevorzugt C₁- bis C₆-Alkoxy, zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i- oder t-Butoxy, oder Halogen wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid.

R⁵ und R⁶ oder/und R⁶ und R⁷ können auch gemeinsam, unter Einbeziehung des Pyridylsystems, einen anellierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclen bilden, also beispielsweise ein substituiertes oder unsubstituiertes Isochinolinsystem.

Bevorzugt stellen die Reste R⁵, R⁶ und R⁷ Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff dar.

Als Reste R⁸ kommen C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₆-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, bevorzugt C₆- bis C₁₀-Aryl, oder Alkylaryl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen in Frage. Geeignete Reste sind z. B. Triorganosilylreste wie Trimethyl-, Triethyl-, Triphenyl- oder t-Butyl-diphenylsilyl.

Soweit nicht an anderer Stelle ausdrücklich abweichend beschrieben, umfassen die Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- und Alkylarylgruppen der Reste ³ bis R⁸ die folgenden Substituenten:

Unter C₁- bis C₁₀-Alkylreste fallen zum Beispiel bevorzugt die Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl-, n-, i- oder t-Butyl- sowie die Pentyl-, Hexyl- oder Heptylgruppe in geradkettiger und verzweigter Form. Unter C₁- bis C₁₀-Alkylreste fallen auch solche, die mit funktionellen Gruppen auf der Basis der Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiert sind, also beispielsweise partiell oder perhalogenierte Alkylreste wie Trichlormethyl-, Trifluormethyl-, 2,2,2-Trifluorethyl-, Pentafluorethyl oder Pentachlorethyl sowie eine oder mehrere Epoxygruppen tragende Alkylreste, beispielsweise Propenoxy. Unter den C₁- bis C₁₀-Alkylresten sind regelmäßig die C₁- bis C₆-Alkylreste bevorzugt.

Unter geeignete C₃- bis C₁₀-Cycloalkylreste fallen Carbo- wie auch Heterocyclen, also beispielsweise substituiertes und unsubstituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Pyrrolyl, Pyrrolidonyl oder Piperidinyll. Unter den substituierten cycloaliphatischen Resten seien exemplarisch 1-Methylcyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl und 2,3-Dimethylcyclopropyl genannt.

Unter geeignete C₆- bis C₁₆-Arylgruppen fallen ganz allgemein substituierte und unsubstituierte Arylreste. Unter den unsubstituierten Arylresten sind die C₆- bis C₁₀-Arylgruppen wie Phenyl und Naphthyl bevorzugt. Phenyl ist besonders bevorzugt. Bei den unsubstituierten wie auch den substituierten C₆- bis C₁₆-Arylgruppen weist die Angabe der Kohlenstoffatome (z. B. C₆-, C₁₀- oder C₁₆-) auf die Anzahl der Kohlenstoffatome hin, die das aromatische System (mit)bilden. Kohlenstoffatome aus möglichen Alkyl- und/oder Arylsubstituenten sind mit dieser Angabe noch nicht erfasst. Die Angabe C₆- bis C₁₆-Aryl umfaßt somit beispielsweise auch substituierte C₆- bis C₁₆-Arylreste wie substituiertes Anthracenyl. Unter C₆- bis C₁₆-Arylreste fallen demgemäß auch solche Reste, die mit funktionellen Gruppen auf der Basis der Elemente aus den Gruppen IVA, VA, VIA und VIIA des Periodensystems der Elemente einfach, mehrfach oder persubstituiert sind. Geeignete funktionelle Gruppen sind C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₆-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, bevorzugt C₆- bis C₁₀-Aryl, Triorganosilyl wie Trimethyl-, Triethyl-, Triphenyl- oder t-Butyl-diphenylsilyl sowie Amino, beispielsweise NH₂, Dimethylamino, Di-i-propylamino, Di-n-butylamino, Diphenylamino oder Dibenzylamino, C₁- bis C₁₀-Alkoxy, bevorzugt C₁- bis C₆-Alkoxy, zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i- oder t-Butoxy, oder Halogen wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid.

Unter C₆- bis C₁₆-Arylreste sind hinsichtlich der Substituenten R³ bis R⁸ auch substituierte und unsubstituierte Heteroarylreste zu verstehen, beispielsweise C₄- bis C₁₃-Heteroaryl, bevorzugt C₄- bis C₉-Heteroaryl, wie Pyridyl, Pyrimidyl, Chinolyl oder Isochinolyl.

Unter geeignete Alkylarylreste R³ bis R⁸ fallen allgemein solche mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, insbesondere die Benzylgruppe.

Als Metalle M^I in (I) kommen die Elemente Eisen, Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium oder Nickel in Frage. Eisen, Cobalt, Ruthenium, Palladium und Nickel liegen in den Übergangsmetallverbindungen (I) im allgemeinen formal zweifach oder dreifach positiv geladen, Rhodium in der Regel formal einfach oder dreifach positiv geladen vor. Bevorzugt unter den Metallen M^I sind Cobalt und Eisen, besonders bevorzugt ist Eisen.

T und Q stellen in einer Ausführungsform neutrale und/oder monoanionische monodentate Liganden dar. Als neutrale Liganden kommen Lewis-Basen in Frage, beispielsweise Acetonitril, Benzonitril, Diethylether, Tetrahydrofuran, Amine, Ketone, Phosphane, Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid. Als Lewis-basischer Neutralligand ist ebenfalls Ethen oder allgemein eine olefinisch ungesättigte Verbindung geeignet. Monoanionische Liganden stellen zum Beispiel Carbonionen auf der Basis substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl- oder Acylreste oder Halogenidionen dar.

T in (I) bedeutet bevorzugt einen monoanionischen Rest wie Sulfonat, Borat, Chlorid, Bromid oder Jodid, Methyl, Phenyl, Benzyl oder ein C₁- bis C₁₀-Alkyl, das in β -Position zum Metallzentrum M^I keine Wasserstoffatome aufweist. Hierunter fallen auch solche Reste, die über eine C₁- bis C₄-Alkylester- oder eine Nitrilendgruppe verfügen. Besonders bevorzugt sind Chlorid und Bromid als Halogenide oder Trifluormethylsulfonat als Sulfonat sowie Methyl als Alkylrest.

Der Rest Q stellt wie T bevorzugt Trifluormethylsulfonat, Chlorid, Bromid, Jodid, Methyl, Phenyl, Benzyl oder ein C₁- bis C₁₀-Alkyl, das in β -Position zum Metallzentrum M^I keine Wasserstoffatome aufweist und über eine C₁- bis C₄-Alkylester- oder eine Nitrilendgruppe verfügt, dar. Des weiteren stellt Q bevorzugt Acetonitril, Benzonitril, Ethen, Triphenylphosphin als monodentate Phosphorverbindung, Pyridin als monodentate aromatische Stickstoffverbindung, Acetat, Propionat oder Butyrat, insbesondere Acetat als geeignetes Carboxylat, einen linearen Alkylether, z. B. einen linearen Di-C₂- bis C₆-Alkylether wie Diethylether oder Di-i-propylether, bevorzugt Diethylether, einen cyclischen Alkylet-

her wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, bevorzugt Tetrahydrofuran, einen linearen C₁- bis C₄-Alkylester, z. B. Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder ein Halogenid dar. Im Fall von Eisenkomplexen (I) (M^I = Fe) ist Q vorzugsweise ein Halogenid, z. B. ein Chlorid oder Bromid, im Fall von Cobaltkomplexen (M^I = Co) ist Q vorzugsweise Chlorid.

- 5 Des weiteren können die Reste T und Q gemeinsam eine C₂- oder C₃-Alkyleneinheit mit einer Methylketon-, einer linearen C₁- bis C₄-Alkylester- oder einer Nitrilendgruppe oder ein Diketoenolat, z. B. Acetylacetonat, darstellen. Bevorzugt stellen hierbei T und Q zusammen eine -(CH₂CH₂CH₂C(O)OCH₃)-Einheit dar und bilden auf diese Weise gemeinsam mit M^I einen sechsgliedrigen Cyclus. Während die endständige Methyleneinheit mit M^I eine Metall/Kohlenstoffbindung ausbildet, tritt die Carbonylgruppe koordinativ in Wechselwirkung mit M^I.

- 10 Unter einem nicht oder schlecht koordinierenden Anion A sind erfindungsgemäß solche Anionen zu verstehen, deren Ladungsdichte am anionischen Zentrum aufgrund elektronegativer Reste vermindert ist und/oder deren Reste das anionische Zentrum sterisch abschirmen. Geeignete Anionen A sind u. a. Antimonate, Sulfate, Sulfonate, Borate, Phosphate oder Perchlorate, z. B. B[C₆H₃(CF₃)₂]₄⁻ (Tetrakis(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat), B[C₆F₅]₄⁻, BF₄⁻, SbF₆⁻, AlF₄⁻, AsF₆⁻, PF₆⁻ oder Trifluoracetat (CF₃SO₃⁻). Bevorzugt sind B[C₆H₃(CF₃)₂]₄⁻, SbF₆⁻ und PF₆⁻. Besonders bevorzugt wird auf Borate, insbesondere B[C₆H₃(CF₃)₂]₄⁻, zurückgegriffen. Geeignete nicht oder schlecht koordinierende Anionen A sowie deren Herstellung werden z. B. bei S.H. Strauss, Chem. Rev. 1993, 93, S. 927–942, sowie bei W. Beck und K. Sünkel, Chem. Rev. 1988, 88, S. 1405–1421, beschrieben.

Bevorzugte Übergangsmetallverbindungen (I) sind beispielsweise:

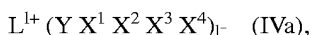
- 2,6-Bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)chlorid,
20 2,6-Bis[1-(4-methylphenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)chlorid,
2,6-Bis[1-(4-isopropylphenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)chlorid
2,6-Bis[1-(4-methoxyphenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)chlorid,
2,6-Bis[1-(4-trifluormethylphenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)chlorid sowie die entsprechenden Eisen(II)bromid- und Cobalt(II)chlorid-Komplexe.

- 25 Die Übergangsmetallverbindungen (I) weisen als Strukturelement einen dreizähligen Bisiminelatliganden auf (in Formel (I) dasjenige Strukturelement, das man unter Weglassung der Komponenten M^I, T, Q und A erhält). Diese dreizähligen Liganden können z. B. aus 2,6-Diacetylpyridin durch Umsetzung mit primären Aminen wie Anilin, 4-Methylphenylamin, 4-Methoxyphenylamin, 4-Trifluormethylphenyl oder 4-t-Butylphenylamin erhalten werden (s. a. J. Org. Chem. 1967, 32, 3246).

- 30 Für ein Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetallverbindungen (I) wird hiermit ausdrücklich auf Brookhart et al., Macromolecules, 1999, 32, 2120–2130, Bezug genommen.

In Verfahrensschritt a) können ein oder mehrere Übergangsmetallverbindungen (I) nebeneinander zur Olefinoligomerisation verwendet werden.

- Der Übergangsmetallverbindung (I) kann im Verfahrensschritt a) als Kokatalysator eine starke neutrale Lewis-Säure, eine ionische Verbindung mit Lewis-sauren Kationen oder eine ionische Verbindung mit einer Brönsted-Säure als Kation zugegeben werden. Geeignete ionische Verbindungen mit Lewis-sauren Kationen fallen z. B. unter die allgemeine Formel



40

in der

L ein Element der I. oder II. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, insbesondere Lithium oder Natrium, oder ein Silber-, Carbonium-, Oxonium-, per- oder partiell alkyl- und/oder arylsubstituiertes Ammonium-, Sulfonium- oder 1,1'-Dimethylferrocenylkation,

45

Y ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere Bor, Aluminium oder Gallium, vorzugsweise Bor,

X¹ bis X⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl oder n-Hexyl, ein- oder mehrfach substituiertes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkyl, z. B. mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, C₆- bis C₁₆-Aryl, vorzugsweise C₆- bis C₁₀-Aryl, z. B. Phenyl, das auch ein- oder mehrfach substituiert sein kann, beispielsweise mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, z. B. Pentafluorphenyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, z. B. Benzyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁- bis C₁₀-Alkoxy, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy oder i-Propoxy, oder C₆-bis C₁₆-Aryloxy, bevorzugt C₆- bis C₁₀-Aryloxy, z. B. Phenoxy, stehen, und

55

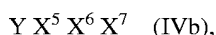
l 1 oder 2 bedeutet.

Bevorzugt stellt das Anion (Y X¹ X² X³ X⁴)⁻ in einer Verbindung der allgemeinen Formel (IVa) ein nicht koordinierendes Gegenion dar. Hervorzuheben sind z. B. Borverbindungen, wie sie in der WO 91/09882, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, genannt werden. Besonders geeignete Kationen L gehen zurück auf das Natrium- oder Triphenylmethylkation sowie auf Tetraalkylammoniumkationen, wie Tetramethyl-, Tetraethyl- oder Tetra-n-butylammonium, Dimethylanilinium, oder Tetraalkylphosphoniumkationen, wie Tetramethyl-, Tetraethyl- oder Tetra-n-butylphosphonium. Bevorzugte Verbindungen (IVa) sind beispielsweise Natrium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Natrium-tetrakis[bis(trifluormethyl)phenyl]borat.

60

Als starke neutrale Lewis-Säuren kommen z. B. Verbindungen der allgemeinen Formel

65



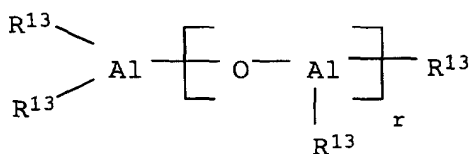
in Frage, in der

Y ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere Bor, Aluminium oder Gallium, vorzugsweise Bor,

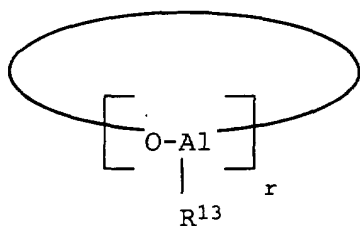
X⁵ bis X⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl oder n-Hexyl, ein- oder mehrfach substituiertes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkyl, z. B. mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, C₆- bis C₁₆-Aryl, vorzugsweise C₆- bis C₁₀-Aryl, z. B. Phenyl, das auch ein- oder mehrfach substituiert sein kann, beispielsweise mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, z. B. Pentafluorphenyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, z. B. Benzyl oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen.

Besonders bevorzugt unter den Resten X⁵ bis X⁷ sind solche, die über Halogensubstituenten verfügen. Vorzugsweise ist Pentafluorphenyl zu nennen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (IVb), in denen X⁵, X⁶ und X⁷ identisch sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran. Des weiteren sind Aluminiumalkyl- oder Aluminiumhalogenoalkylverbindungen, z. B. Triethyl-, Tri(n-hexyl)aluminium oder Di-i-propylaluminiumchlorid, besonders geeignete Cokatalysatoren (IVb). Außerdem können als Verbindungen (IVb) auch Lithium- und/oder Magnesiumalkyle, beispielsweise (n-Butyl)(n-octyl)magnesium, verwendet werden. Es können auch beliebige Mischungen an Verbindungen (IVb) zum Einsatz kommen.

Als starke neutrale Lewis-Säure wird unter den Cokatalysatoren des weiteren bevorzugt auf Alumoxanverbindungen zurückgegriffen. Als Alumoxanverbindungen kommen grundsätzlich solche Verbindungen in Betracht, die über eine Al-C-Bindung verfügen. Besonders geeignet als Cokatalysatoren sind offenkettige und/oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel (IVc) oder (IVd)



(IVc),



(IVd)

in denen

R¹³ unabhängig voneinander eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe, und r für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u. a. in der EP-A 0 284 708 und der US-A 4,794,096 beschrieben.

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß r als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen, wie Triisobutylaluminium oder Triethylaluminium vorliegen. Bevorzugt wird Methylalumoxan (MAO), insbesondere in Form einer Lösung in Toluol eingesetzt. Die Herstellung von Methylalumoxan findet sich z. B. in der EP-A 284 708 detailliert beschrieben.

Weiterhin können als Cokatalysatoren Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5,391,793 beschrieben, Amidoaluminoxane, wie in der US-A 5,371,260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 0 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 0 621 279 beschrieben, oder Alumoxan-Mischungen eingesetzt werden.

Die beschriebenen Alumoxane werden entweder als solche oder in Form einer Lösung oder Suspension, beispielsweise in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol oder Xylol, oder deren Gemischen eingesetzt. Die beschriebenen Cokatalysatoren können entweder als solche oder in beliebiger Mischung eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung hochverzweigter Polyolefine kann sowohl in einem unpolaren aliphatischen oder aromatischen aprotischen Lösungsmittel, z. B. in Heptan, 1-Butan, Toluol oder Benzol, als auch in einem polaren aprotischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete polare aprotische Lösungsmittel sind z. B. halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol sowie ebenfalls lineare oder cyclische Ether wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, des weiteren Aceton, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Acetonitril. Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel eingesetzt werden, solange sich diese Mischungen homogen verhalten. Besonders bevorzugt sind Dichlormethan, Toluol, i-Butan, Pentan, Heptan, Chlorbenzol und Acetonitril sowie deren Mischungen, insbesondere Toluol, i-Butan und Chlorbenzol.

Die Lösungsmittelmenge wird üblicherweise so bemessen, daß die Ausgangsverbindungen zu Beginn der Reaktion in gelöster Form vorliegen.

Üblicherweise wird die Oligomerisation nach Schritt a) bei Temperaturen im Bereich von -40 bis 160°C, bevorzugt im Bereich von -20 bis 100°C und besonders bevorzugt von 0 bis 80°C durchgeführt. Die Reaktionszeiten liegen im allgemeinen in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen zwischen 0,1 bis 120 Minuten.

Die Oligomerisation findet im allgemeinen bei einem Druck im Bereich von 0,1 bis 1000 bar, bevorzugt von 0,5 bis

100 bar und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 80 bar statt.

Die Konzentration an Übergangsmetallverbindung (I) wird in der Regel auf Werte im Bereich von 10^{-9} bis 0,1, bevorzugt von 5×10^{-8} bis 10^{-2} und besonders bevorzugt von 10^{-6} bis 5×10^{-2} mol/l eingestellt.

Die Ausgangskonzentration an Ethen liegt üblicherweise im Bereich von 10^{-3} bis 10 mol/l, bevorzugt im Bereich von 10^{-2} bis 5 mol/l.

Zu dem Reaktionsgemisch nach Schritt a) gibt man eine oder mehrere Übergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (II). Bevorzugte Übergangsmetallverbindungen gehen zurück auf Verbindungen (II), in denen

M^{II} Titan oder Zirkonium,

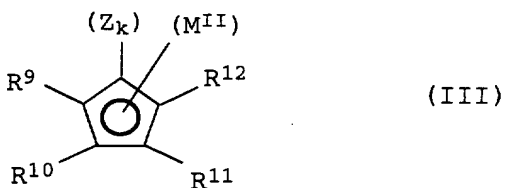
R^9 bis R^{12} C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder C_3 - bis C_{21} -Organosilyl, wobei zwei benachbarte Reste gegebenenfalls einen kondensierten aromatischen Cyclus ausbilden,

T', Q' ein Wasserstoffatom, ein C_1 bis C_{10} -Alkyl- oder C_6 - bis C_{20} -Arylrest, ein Halogenatom, -OR', -SR', -OSiR'₃, -SiR'₃, -CR''₂SiR'₃, z. B. -CH₂SiMe₃, -PR'₂, -NR'₂, z. B. -NMe₂, Toluolsulfonyl, Trifluoracetyl, Trifluormethansulfonyl, Nonanfluorbutansulfonyl, 2,2,2-Trifluorethansulfonyl,

Z CH₂, CH₂CH₂, CH (CH₃) CH₂, CH(C₄H₉) C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si oder CH₂Si(CH₃)₂,

k 1, 2 oder 3,

G -O-, -S-, -NR''- oder -PR'' oder ein Rest der Formel (III)



in dem die Substituenten R^9 bis R^{12} die vorgenannte Bedeutung haben, und

R'' Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Cyclohexyl oder Phenyl oder Cyclopentadienyl, 3-Methylcyclopentadienyl, 3-n-Butylcyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Tetramethylcyclopentadienyl, 3-Trimethylsilylcyclopentadienyl oder 3-Phenylcyclopentadienyl, oder

Z_k und G gemeinsam eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Struktur aus 4 bis 10 Ringkohlenstoffatomen oder

Z_k und R^9 und/oder R^{12} gemeinsam ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bedeuten.

Als Zentralmetall M^{II} kommen in den Übergangsmetallverbindungen (II) frühe Übergangsmetalle, d. h. solche der Gruppe (IIIB), der Gruppe der Lanthanoide, z. B. Lanthan oder Yttrium, der Gruppe IVB, z. B. Titan, Zirkonium oder Hafnium, der Gruppe VB, z. B. Vanadium, oder der Gruppe VIB des Periodensystems der Elemente, z. B. Chrom oder Molybdän, in Frage (s. a. Lehrbuch der anorganischen Chemie, Holleman-Wiberg, de Gruyter Berlin, 1985). Bevorzugt sind Titan, Zirkonium oder Hafnium. Die Metalle M^{II} liegen für letztgenannten Fall in den mononuclearen Komplexen (II) im allgemeinen formal vierfach positiv geladen vor.

Als monoanionischer η^5 -gebundener cyclischer Ligand, der den Substituenten $-(Z_k)-$ trägt, kommen neben Cyclopentadienyl ($R^9-R^{12} = H$) einfach negativ geladene fünfgliedrige aromatische Carbocyclen in Betracht, die neben dem Rest Z einfach oder mehrfach mit funktionellen Gruppen substituiert sind, beispielsweise mit Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, linearem oder verzweigtem C_1 - bis C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl oder t-Butyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, bevorzugt C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl oder Cyclohexyl, oder C_6 - bis C_{16} -Aryl, bevorzugt C_6 - bis C_{10} -Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl. Unter geeignete Arylsubstituenten fallen z. B. auch mit C_1 - bis C_6 -Alkyl wie Methyl oder i-Propyl oder mit Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C_6 - bis C_{16} -Aryl, bevorzugt C_6 - bis C_{10} -Aryl.

Zwei benachbarte Reste, z. B. R^9 und R^{10} oder R^{10} und R^{11} , können auch gemeinsam eine 4 bis 18, bevorzugt 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte oder ungesättigte cyclische oder heterocyclische Gruppe bilden. Hierunter fallen beispielsweise auch ankondensierte Aryleinheiten. Demgemäß stellen ebenfalls wiederum selbst substituierte und unsubstituierte Indenyl-, Fluorenyl- oder Benzindenylsysteme geeignete monoanionische η^5 -gebundene cyclische Liganden dar.

Weiterhin kommen als Reste R^9 bis R^{12} C_3 - bis C_{30} -, bevorzugt C_3 - bis C_{21} -Organosilylgruppen, $-(Si(R^*)_3)$, in Frage. Die Reste R^* können unabhängig voneinander C_1 - bis C_{10} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_7 -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl oder i-Propyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, bevorzugt C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, z. B. Cyclopropyl oder Cyclohexyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, bevorzugt Phenyl, oder Alkylaryl mit bis 4 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl, bedeuten.

Die Reste R^9 bis R^{12} können in einer Verbindung (II) sowohl übereinstimmen als auch voneinander abweichende Bedeutungen annehmen.

Als das Metall M^{II} komplexierende, η^5 -gebundene Liganden sind unter den vorgenannten Verbindungen besonders solche geeignet, die sich von Cyclopentadienyl, Tetra- C_1 - bis C_6 -alkylcyclopentadienyl, Indenyl, Fluorenyl oder Benzindenyl ableiten, wobei die drei letztgenannten Liganden auch ein- oder mehrfach mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen substituiert sein können. Bevorzugt sind demnach als den Substituenten Z tragende Reste Cyclopentadienyl, Tetra- C_1 - bis C_4 -Alkylcyclopentadienyl, Indenyl, Benzindenyl und 1- bis 3-fach C_1 - bis C_4 -alkylsubstituiertes Indenyl oder Benzindenyl. Besonders bevorzugt wird auf mit dem Rest Z substituiertes Cyclopentadienyl, Tetramethylcyclopentadienyl oder Indenyl, insbesondere Tetramethylcyclopentadienyl, zurückgegriffen.

Üblicherweise verwendet man Komplexe (II), die über zwei η^5 -gebundene Liganden verfügen. In diesen Verbindungen stellt G einen Rest der Formel (III) dar. Die η^5 -gebundenen Liganden können in ihrem Substitutionsmuster identisch

sein oder auch in ihrem Ringsystem als solchem und/oder ihrem Ringsubstitutionsmuster voneinander abweichen.

Als Reste Z kommen bivalente Struktureinheiten auf der Basis von einatomigen Brückengliedern, deren freie Valenzen gegebenenfalls durch organische Reste R' abgesättigt sind, in Frage. Geeignet sind zum Beispiel als Brückenglieder die Silylen- ($-\text{SiR}'_2-$), Alkylen- ($-\text{CR}'_2-$), Germanyl- ($-\text{GeR}'_2-$), Stannyl- ($-\text{SnR}'_2-$), Boranyl- ($-\text{BR}'-$) oder die Oxogruppe ($-\text{O}-$). Es können auch zwei kovalent miteinander verbundene Einheiten Z ($k = 2$) ein Brückensegment zwischen dem monoanionischen η^5 -gebundenen Liganden und der Einheit G ausbilden. In einem zweigliedrigen Brückensegment hat Z nicht notwendigerweise in Form zweier identischer Struktureinheiten vorzuliegen. Unter den zweigliedrigen Brückensegmenten kommen insbesondere die Systeme $-\text{SiR}'_2-\text{SiR}'_2-$, $-\text{SiR}'_2-\text{CR}'_2-$, $-\text{CR}'_2-\text{CR}'_2-$, $-\text{CR}'=\text{CR}'-$, $-\text{O}-\text{CR}'_2-$ und $-\text{O}-\text{SiR}'_2-$ in Frage. Bevorzugt wird jedoch auf einatomig verbrückende Brückensegmente ($k = 1$), insbesondere auf die Systeme $-\text{SiR}'_2-$ und $-\text{CR}'_2-$ zurückgegriffen. Die Reste R' können C_1 - bis C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_1 bis C_{10} -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl oder i-Propyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, bevorzugt C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, beispielsweise Cyclohexyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, bevorzugt C_6 - bis C_{10} -Aryl, insbesondere Phenyl, oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, zum Beispiel Benzyl, bedeuten. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R^9 bis R^{12} ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden. Unter den Resten Z sind Di- C_1 - bis C_7 -alkylsubstituierte Silylgruppen wie Dimethylsilyl, Diethylsilyl oder Di-i-propylsilyl besonders bevorzugt.

Unter die Einheit G fallen zum Beispiel auch die Oxo- ($-\text{O}-$), Thio- ($-\text{S}-$), Amido- ($-\text{NR}''-$) oder die Phosphidogruppe ($-\text{PR}''-$). Diese Gruppen sind im allgemeinen kovalent und/oder koordinativ mit dem Metallzentrum M^{II} verbunden. Des weiteren kann G auch einen neutralen Zweielektronendonator wie $-\text{OR}''$, $-\text{SR}''$, $-\text{NR}''_2$ oder $-\text{PR}''_2$ bedeuten. Letztgenannte Reste G weisen zumeist eine koordinative Anbindung an das Metallzentrum M über ein freies Elektronenpaar auf. Bevorzugt stellt G eine Oxo- oder Thiogruppe, besonders bevorzugt eine Amidoeinheit dar. Als Substituenten R'' in den Resten $-\text{NR}''-$, $-\text{PR}''-$, $-\text{OR}''$, $-\text{SR}''$, $-\text{NR}''_2$ oder $-\text{PR}''_2$ setzt man im allgemeinen ein Wasserstoffatom, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, t-Butyl oder n-Octyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, z. B. Cyclohexyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, z. B. Phenyl oder Naphthyl, C_4 - bis C_{16} -Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, oder C_3 - bis C_{30} Organosilyl, z. B. Trimethylsilyl, ein. Besonders geeignet sind als Reste R'' sterisch anspruchsvolle Gruppen wie C_3 - bis C_{10} -Alkylgruppen, zum Beispiel i-Propyl oder t-Butyl, die C_6 - bis C_{10} -Arylgruppe wie Phenyl oder substituiertes Phenyl, und die Alkylarylgruppe mit 1 bis 6- C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl. Besonders häufig wird $-\text{N}(\text{t-Butyl})-$ als Einheit G eingesetzt. Des weiteren kann die Einheit G zusammen mit der Einheit Z bzw. Z_k eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Struktur aus 4 bis 16, bevorzugt 4 bis 10 Ringkohlenstoffatomen bilden.

Die Reste T' und Q' können in Verbindungen (II) dieselbe allgemeine Bedeutung annehmen wie für die entsprechenden Reste T und Q in der Formel (I) beschrieben. Bevorzugt stellen T' und Q' Halogenide, bevorzugt Chlorid oder Bromid, insbesondere Chlorid dar.

Im Zusammenhang mit geeigneten Übergangsmetallverbindungen (II) wird hiermit ausdrücklich auf die Offenbarung der DE-A 197 07 236 verwiesen.

Besonders bevorzugt als Verbindungen (II) sind Dimethylsilandylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandylbis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkoniumdichlorid, [Dimethylsilandyl(tetramethylcyclopentadienyl)(t-butyl)amido]titandichlorid,

(Chinolin-8-yl)-2-indenyl-titan(trichlorid),
(Chinolin-8-yl)-2-indenyl-titan(trimethyl),
(Chinolin-8-yl)-2-indenyl-titan(dichlorid),
(Chinolin-8-yl)-2-benz[e]indenyl-titan(trichlorid),
(Chinolin-8-yl)-2-benz[e]indenyl-titan(trimethyl),
(Chinolin-8-yl)-2-benz[e]indenyl-titan(dichlorid), (2-Methyl-chinolin-8-yl)-2,3,4,5-tetramethyl-cyclopentadienyl-titan(trichlorid), (2-Methyl-chinolin-8-yl)-2,3,4,5-tetramethyl-cyclopentadienyl-titan(trimethyl) und (2-Methyl-chinolin-8-yl)-2,3,4,5-tetramethyl-cyclopentadienyl-titan(dichlorid).

Die Polymerisation gemäß Schritt b) kann zum einen dadurch eingeleitet werden, daß man die Übergangsmetallverbindung (II) zum Reaktionsgemisch nach Schritt a) gibt, zum andern kann vor Zugabe der Verbindung (II) das Reaktionsgemisch durch Zugabe weiterer Lösungsmittelkomponenten verdünnt werden. Des weiteren kann die Übergangsmetallverbindung (II) sowohl als solche als auch in gelöster Form, ggf. auch gemeinsam mit einem weiteren Cokatalysator der oben beschriebenen Art, zum Reaktionsgemisch gegeben werden.

Bevorzugt werden in Schritt b) als Cokatalysatoren Methylalumoxan, Magnesium-, Lithium- oder Aluminiumalkyle, z. B. Butyloctylmagnesium, Butyllithium oder Triisobutylaluminium, oder beliebige Mischungen dieser Verbindungen mit Boranen und/oder Boraten wie Tris(pentafluorphenyl)boran oder Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat zugesetzt.

Das Polymerisationsverfahren nach Schritt b) wird üblicherweise im Temperaturbereich von -100 bis 300°C , bevorzugt 0 bis 200°C und besonders bevorzugt von 25 bis 150°C sowie in einem Druckbereich von $0,5$ bis 300 bar bevorzugt 1 bis 100 bar und besonders bevorzugt von 1 bis 60 bar durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in nur einem einzigen Reaktor als auch in zwei oder mehreren in Kaskade geschalteten Reaktoren erfolgen. Über die Zugabe der Übergangsmetallverbindungen (I) und (II) zu den jeweiligen Reaktorkaskaden kann deren Verhältnis während des Herstellverfahrens variiert werden. Das Verhältnis der Verbindungen (I) zu (II) liegt im allgemeinen im Bereich von $200 : 1$ bis $1 : 50$ und bevorzugt im Bereich von $50 : 1$ bis $1 : 10$.

Besonders vorteilhaft wirkt es sich auf die Anzahl der Alkylverzweigungen aus, wenn im Verfahrensschritt b) die Ethenzufuhr gestoppt und unter den gemäß Reaktionsschritt a) sich ergebenden Druckbedingungen unter Verbrauch der Restmenge an Ethen die Polymerisation fortgeführt wird. Selbstverständlich kann auch erst im Verlauf des Verfahrensschritts b) die Ethenzufuhr gestoppt werden. In einer weiteren Ausführungsform wird nach anfänglicher Unterbrechung der Ethenzufuhr in Schritt b) diese im Verlauf der Polymerisation wieder aufgenommen.

Die (Co)polymerisationsreaktion nach Schritt b) kann auf übliche Weise unterbrochen und aufgearbeitet werden. Beispielsweise kann das Reaktionsgemisch in einen Überschuß an niedermolekularen Alkohol wie Methanol, Ethanol oder i-Propanol gegeben und durch Behandeln mit einer verdünnten Mineralsäure, z. B. Salzsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit einem niedermolekularen Alkohol ausgefällt werden.

- 5 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden reproduzierbar hochverzweigte Polyolefine erhalten mit mindestens 120, insbesondere mindestens 150, bevorzugt mindestens 170 und besonders bevorzugt mindestens 205 Alkylverzweigungen/1000 C-Atome im Polymerrückgrat.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyolefine verfügen über mittlere Molekulargewichte M_w im Bereich von 10.000 bis 2.000.000, bevorzugt von 15.000 bis 1.000.000 und besonders bevorzugt von 20.000 bis 500.000 g/mol. Die Polydispersitäten liegen im Bereich von 1,5 bis 5,0, bevorzugt von 1,5 bis 3,0 und besonders bevorzugt von 1,6 bis 2,5.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hochverzweigten Polymere zeichnen sich des weiteren dadurch aus, daß sie einen hohen Anteil an Ethylverzweigungen, keine bzw. nahezu keine Methylverzweigungen und geringe Anteile an Butyl- sowie Hexyl- bzw. höhere Verzweigungen aufweisen. Bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hochverzweigte Polyolefine erhalten, deren Alkylverzweigungen zu mindestens 60, bevorzugt mindestens 70 und besonders bevorzugt mindestens 80% auf Ethylseitenäste und zu je maximal 20, bevorzugt maximal 15 und besonders bevorzugt maximal 10% auf Butyl- sowie Hexyl- und höhere Seitenäste darstellen.

Die erhaltenen hochverzweigten Polyolefine verfügen über ein elastomeres Eigenschaftsprofil und sind in der Regel vollständig amorph. Sie zeigen keine Schmelzpunkte und weisen Glasübergangstemperaturwerte auf, die regelmäßig unter -10°C , bevorzugt -30°C und besonders bevorzugt unter -50°C liegen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen hochverzweigten Polyolefine eignen sich z. B. zur Schlagzähmodifizierung von linearen Polyolefinen bzw. von Polymermischungen aus thermoplastisch verarbeitbaren Materialien. Geeignete thermoplastische Materialien sind beispielsweise Polyamide wie so genanntes Polyamid 6 oder Polyamid 6.6, Polyacetale wie Polyoxymethylen oder Polyester wie Polybutylenterephthalat.

25 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden keine dimeren Kupplungsprodukte aus den hergestellten 1-Alkenen beobachtet. Außerdem werden zwischen den beschriebenen Olefinoligomerisations- und Polymerisationskatalysatoren keine störenden Wechselwirkungen festgestellt. Des weiteren lassen sich in den gebildeten verzweigten Polyolefinen keine nicht umgesetzten, in Schritt a) gebildeten 1-Alkene nachweisen, d. h. diese Verbindungen werden in Schritt b) vollständig in die Polymerkette eingebaut, so daß ein einheitliches Produkt erhalten wird.

30 Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Die Gelpermeationschromatographie des Polymers aus Versuch 9 wurde an einem Gerät der Firma Waters (150 C) mit 35 1,2,4-Trichlorbenzol als Eluens (Flußrate: 1 ml/min) gegen Polyethylenstandards bei 140°C in Anlehnung an DIN 55 672 durchgeführt.

Die Gelpermeationschromatographie der Polymere aus den Versuchen 1–6 wurde mit Tetrahydrofuran als Eluens (Flußrate: 1,2 ml/min) gegen Polystyrolstandards bei 35°C durchgeführt.

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Bruker (ARX 300) mit CD_2Cl_4 als Lösungsmittel aufgenommen.

Die DSC-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Perkin-Elmer (Series 7) bei einer Heizrate von 20 K/min erstellt.

Tetrahydrofuran und Toluol wurden über Natrium/Benzophenon unter Rückfluß erhitzt und unter Inertgas destilliert.

Methylalumoxan (MAO) wurde als 1,53 molare Lösung in Toluol eingesetzt. Es handelt sich hierbei um ein kommerziell erhältliches Produkt der Firma Witco.

45 Die Herstellung der Katalysatorkomplexe (Ia, Ib) und (II) wie auch die Polymerisationsreaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit sowie unter Anwendung von in der metallorganischen Chemie bekannten Schutzgastechniken mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

A. Herstellung der Katalysatorkomplexe

50

1. Übergangsmetallverbindungen (Ia, Ib)

a) 2,6-Bis-[1-(2-methylphenylimino)ethyl]pyridin

55 2,6-Diacetylpyridin (1,5 g), 2-Methylanilin (2,1 g) und p-Toluolsulfonsäure (160 mg) wurden unter Verwendung eines Wasserabscheiders 24 h in Benzol (50 ml) unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit Diethylether (100 ml) verdünnt und mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) und Wasser (100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde mit kaltem Methanol (50 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an gelbem Feststoff betrug 80%.

60

(b) 2,6-Bis-[1-(phenylimino)ethyl]pyridin

Die Synthese des vorgenannten Liganden erfolgte analog zur Vorschrift nach A.1.a) mit dem Unterschied, daß anstelle von 2-Methylanilin Anilin (1,86 g) verwendet wurde. Die Ausbeute betrug 82%.

65

c) Übergangsmetallverbindungen (Ia) (Vergleichskatalysator) und (Ib) (Katalysator gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren)

Man gab 2,6-Bis-[1-(2-methylphenylimino)ethyl]pyridin (A.1.a)) bzw. 2,6-Bis-[1-(phenylimino)ethyl]pyridin (A.1.b)) (1 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran (10 ml), unter Rühren zu $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (1,0 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml). Nach zweistündigem Rühren bei RT wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether (50 ml) und n-Pentan (50 ml) gewaschen. Letzte Lösungsmittelreste wurden im Hochvakuum entfernt. Die Produkte (Ia) bzw. (Ib) wurden jeweils in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

2) Übergangsmetallverbindung (II)

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid

Die vorgenannte Übergangsmetallverbindung (II) wurde gemäß der Vorschrift von Spaleck et al., Organometallics 1994, 13, 954–963, hergestellt.

a.) Herstellung hochverzweigter Polyolefine

In einen 2,0 l-(Versuche 1–6) bzw. 1,6 l-(Versuche 7–9) Druckautoklaven enthaltend Toluol (Versuche 1–6: 1000 ml, Versuche 7–9: 800 ml) und Methylalumoxan (1,53 molare Lösung in Toluol) gab man unter Rühren (600 U/min) bei einer Temperatur von 40°C die Übergangsmetallverbindung (Ib) bzw. (Ia), wobei das Reaktionsgefäß zuvor mit Ethengas gespült worden war. Der Ethendruck wurde auf 2 bar eingestellt und während der ersten Reaktionsphase (Schritt a)) konstant bei diesem Druck gehalten. Vor der Zugabe der Übergangsmetallverbindung (II) wurde die Ethenzufuhr unterbrochen. Nach Zugabe der Übergangsmetallverbindung (II) wurde die Polymerisationsreaktion unter Verbrauch des im Reaktionsgefäßes befindlichen Ethens durchgeführt (Schritt b)). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgefäß entspannt und die Polymerlösung langsam in 200 ml Ethanol eingetragen, die Reaktionsmischung auf ein Volumen von ca. 400 ml eingengt und das Polymerprodukt anschließend in einem Überschuß aus einem Gemisch verdünnter Salzsäure und Methanol (ca. 1,5 l) ausgefällt. Das abfiltrierte Produkt wurde mit Methanol (300 ml) gewaschen und im Hochvakuum bei 40°C von letzten Lösungsmittelresten befreit. Nähere Angaben zu den Reaktionsparametern der nach dieser allgemeinen Vorschrift durchgeführten Polymerisationen sind ebenso wie die Produkteigenschaften der hergestellten Polymere der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle:

Ver- such ^{a)}	(I) [μmol]	MAO [mmol]	(II) [μmol]	Rks.zeit- b) [min]	Ausbeute [g]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	T _g [°C]	T _m [°C]	Alkyl-verzwei- gungen/ 1000 C-Atome
1	32,0 (Ib)	16	1,6	20+15	4,7	77031	2,08	-52,8	-	151
2	64,0 (Ib)	64	6,4	20+20	10,2	n.b.	n.b.	n.b.	-	171
3	40,0 (Ib)	36	8,0	45+95	7,3	178300	2,06	-52,0	-	177
4	40,0 (Ib)	28	8,0	45+50	4,7	231600	1,86	-53,5	-	166
5	40,0 (Ib)	36	30,0	45+135	77,5	170900	2,09	-43	-	170
6	40,0 (Ib)	16	44,0	70+170	10,5	155300	1,96	-48,4	-	172
7 ^{c)}	0,4 (Ia)	16	1,6	8+20	5,0	n.b.	n.b.	-51,7	60,9	85
8 ^{c)}	0,2 (Ia)	8	0,8	10+20	3,4	n.b.	n.b.	-30,1	68,9	34
9 ^{c)} d)	16,0 (Ib)	4	0,4	30	8,1	815768	3,77	-	119,4	12

(a) In den gemäß den Versuchen 1 bis 6 erhaltenen Polyolefinen handelt es sich bei den genannten Alkylverzweigungen um Ethyl- (80%), Butyl- (10%) sowie Hexyl- und höhere Seitenäste (10%); bestimmt mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie;

(b) Erster Zahlenwert = Reaktionsdauer für Schritt a), zweiter Zahlenwert = Reaktionsdauer für Schritt b);

(c) Vergleichsversuche;

(d) Polymerisation bei gleichzeitiger Anwesenheit der Katalysatoren (Ib) und (II) (Dieser Versuch demonstriert,

daß bei gleichzeitigem Einsatz der Katalysatoren Ib) und (II), d. h. bei simultaner Durchführung der Schritte a) und b), nicht hochverzweigte amorphe Polyolefine erhalten werden).

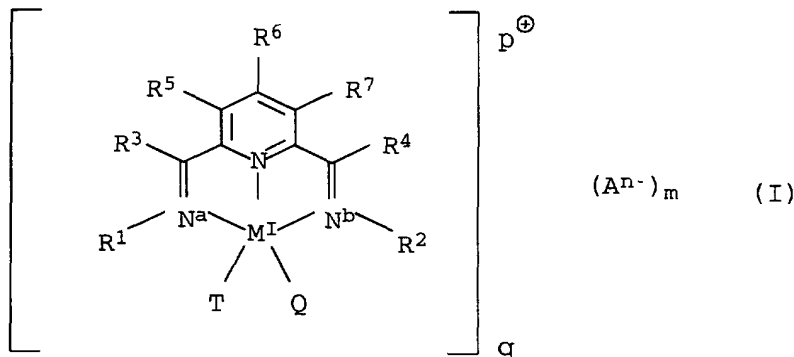
Patentansprüche

5

1. Verfahren zur homogenkatalytischen Herstellung von hochverzweigten amorphen Polyolefinen mit elastomerem Eigenschaftsprofil aus Ethen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in einem ersten Schritt

a) Ethen in Gegenwart mindestens einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel (I)

10



15

20

in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

25

R¹, R² C₄- bis C₁₆-Heteroaryl- oder C₆- bis C₁₆-Aryl mit Wasserstoffsubstituenten in den beiden vicinalen Positionen zur Verknüpfungsstelle zwischen Aryl- bzw. Heteroaryl und N^a bzw. N^b,

R³, R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil oder Si(R⁸)₃ mit

R⁵ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,

30

R⁵, R⁶, R⁷ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil oder Si(R⁸)₃ oder funktionelle Gruppen auf der Basis der Elemente der Gruppen IVA bis VIIA des Periodensystems der Elemente oder R⁵ und R⁶ und/oder R⁶ und R⁷ bilden jeweils zusammen einen anellierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,

35

M^I Fe, Ru, Co, Rh, Ni oder Pd

T, Q neutrale oder monoanionische monodentate Liganden oder T und Q bilden zusammen eine Diketoenolaleinheit oder eine C₂- oder C₃-Alkyleneinheit mit einer Methylketon- oder einer linearen C₁- bis C₄-Alkylester- oder Nitrilendgruppe,

40

A ein nicht oder schlecht koordinierendes Anion,

m, p 0, 1, 2 oder 3,

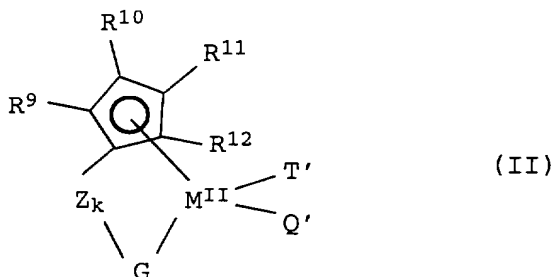
q 1, 2 oder 3 und

n 1, 2 oder 3

und ggf. eines oder mehrerer Cokatalysatoren in Form starker neutraler Lewis-Säuren, ionischer Verbindungen mit einem Lewis-sauren Kation oder ionischer Verbindungen mit einer Brönsted-Säure als Kation in einem inerten Lösungsmittel oligomerisiert, in einem weiteren Schritt

45

b) mindestens eine Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel (II)



50

55

in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

60

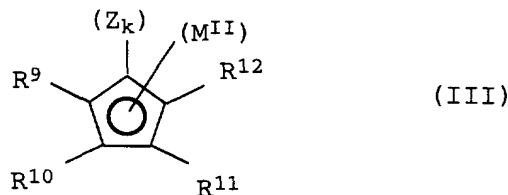
R⁹ bis R¹² Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil oder Si(R⁸)₃ oder funktionelle Gruppen auf der Basis der Elemente der Gruppen IVA bis VIIA des Periodensystems der Elemente oder R⁹ und R¹⁰ und/oder R¹¹ und R¹² bilden jeweils zusammen einen anellierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,

65

M^{II} ein Metall der Gruppe IIIB, IVB, VB oder VIB des Periodensystems der Elemente,

T', Q' ein Wasserstoffatom, ein C₁ bis X₁₀-Alkyl- oder C₆-bis O₂₀-Arylrest, ein Halogenatom, -OR', -SR', -

OSiR'₃, -SiR'₃, -CR''₂SiR'₃, -PR'₂, -NR'₂, Toluolsulfonyl, Trifluoracetyl, Trifluormethansulfonyl, Nonafluorbutansulfonyl, 2,2,2-Trifluorethansulfonyl,
 Z -CR'₂-, -SiR'₂-, -GeR'₂-, -SnR'₂-, -BR' oder -O- mit
 R' C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und
 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkoxy, C₆- bis C₁₆-Aryloxy oder Alkyl-
 aryloxy mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil,
 k 1, 2 oder 3,
 G -O-, -S-, -NR'', -PR'', -BR'', -OR'', -SR'', -NR''₂, -PR''₂ oder ein Rest der Formel (III)



in dem die Substituenten R⁹ bis R¹² die vorgenannte Bedeutung haben,
 R'' Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen
 im Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil oder C₃- bis C₃₀ Organosilyl, oder
 Z_k und G bilden gemeinsam eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Struktur
 aus 4 bis 16 Ringkohlenstoffatomen oder
 Z_k und R⁹ und/oder R¹² bilden gemeinsam ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches oder hetero-
 aromatisches Ringsystem,
 und ggf. weitere Kokatalysatoren wie unter Schritt a) beschrieben zum Oligomerisationsgemisch nach a) gibt
 und in Gegenwart von Ethen die Reaktion fortführt und anschließend in einem Schritt c) das erhaltene Polymer-
 produkt isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Übergangsmetallverbindungen (I) verwendet, in
 denen die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

R¹, R² 4-i-Propylphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Methoxyphenyl oder Phenyl,
 R³, R⁴ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl oder Triorganosilyl,
 R⁵, R⁶, R⁷ Wasserstoff oder Methyl,
 M^I Eisen oder Cobalt und
 T, Q Halogenidionen oder Trifluormethansulfonat.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Übergangsmetallverbindungen (I)
 verwendet, in denen die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

R¹, R² 4-i-Propylphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Methoxyphenyl oder Phenyl,
 R³, R⁴ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl oder Triorganosilyl,
 R⁵, R⁶, R⁷ Wasserstoff oder Methyl,
 M^I Eisen oder Cobalt,
 T Methyl,

Q Chlorid, Bromid oder Trifluormethansulfonat und
 A Tetrakis (3,5- bis-trifluormethyl)phenyl)borat, B[CF₃]₄⁻, BF₄⁻, SbF₆⁻, AlF₄⁻, AsF₆⁻, PF₆⁻ oder Trifluoracetat.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Übergangsmetallverbindungen (II)
 verwendet, in denen die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

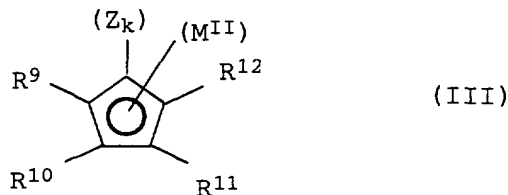
M^{II} Titan oder Zirkonium,
 R⁹ bis R¹² C₁- bis C₁₀-Alkyl oder C₃- bis C₂₁-Organosilyl, wobei zwei benachbarte Reste gegebenenfalls einen kondensierten aromatischen Cyclus ausbilden,

T', Q' ein Wasserstoffatom, ein C₁ bis C₁₀-Alkyl- oder C₆-bis C₂₀-Arylrest, ein Halogenatom, -OR', -SR', -OSiR'₃, -
 SiR'₃, -CR''₂SiR'₃, -PR'₂, -NR'₂, Toluolsulfonyl, Trifluoracetyl, Trifluormethansulfonyl, Nonafluorbutansulfonyl
 oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl,

Z CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃) CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂Si,
 (C₆H₅)(CH₃)Si, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si oder CH₂Si(CH₃)₂,

k 1, 2 oder 3,

G -O-, -S-, -NR'' oder -PR'' oder ein Rest der Formel (III)



in dem die Substituenten R⁹ bis R¹² die vorgenannte Bedeutung haben,
 R'' Methyl, Ethyl, n- oder 1-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Cyclohexyl oder Phenyl oder Cyclopentadienyl, 3-Methyl-
 cyclopentadienyl, 3-n-Butylcyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Tetramethylcyclopentadienyl, 3-Trimethylsilylcyclopentadienyl oder 3-Phenylcyclopentadienyl.

DE 199 60 123 A 1

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß man als Cokatalysatoren in den Schritten a) und/oder b) Borane, Magnesium-, Lithium- oder Aluminiumalkyle, Aluminiumhalogenalkyle oder Alumoxane verwendet.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verfahrensschritte a) und b) in einer Rührkesselskaskade durchführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

DERWENT-ACC-NO: 2001-550895**DERWENT-WEEK:** 200334*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Production of highly-branched elastomeric polyolefin, for use e.g. as impact modifier, involves oligomerization of ethene with a special arylimino-pyridine metal complex and polymerisation with metallocene catalyst

INVENTOR: GEPRAEGS M; HEINEMANN J ; LUINSTRA G ;
MUELHAUPT R ; QUEISSER J

PATENT-ASSIGNEE: BASF AG[BADI]**PRIORITY-DATA:** 1999DE-1060123 (December 13, 1999)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 19960123 A1	June 21, 2001	DE
WO 0144317 A1	June 21, 2001	DE
EP 1237952 A1	September 11, 2002	DE
JP 2003517056 W	May 20, 2003	JA

DESIGNATED-STATES: JP US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB
GR IE IT LU MC NL PT SE TR AT BE CH
CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 19960123A1	N/A	1999DE- 1060123	December 13, 1999
EP 1237952A1	N/A	2000EP- 983173	November 27, 2000
WO2001044317A1	N/A	2000WO- EP11812	November 27, 2000
EP 1237952A1	N/A	2000WO- EP11812	November 27, 2000
JP2003517056W	N/A	2000WO- EP11812	November 27, 2000
JP2003517056W	Based on	2001JP- 544804	November 27, 2000

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPS	C08F10/00 20060101
CIPS	C08F10/02 20060101
CIPS	C08F110/02 20060101
CIPS	C08F4/42 20060101
CIPS	C08F4/60 20060101
CIPS	C08F4/64 20060101
CIPS	C08F4/646 20060101
CIPS	C08F4/659 20060101
CIPS	C08F4/70 20060101
CIPS	C08L23/08 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19960123 A1**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - Production of highly branched amorphous polyethylene with elastomeric properties involves oligomerization of ethene in the presence of a 2,6-bis-(1-aryliminoethyl)-pyridine transition metal complex with no substituents at the two ortho positions in the aryl groups, followed by further polymerization in presence of a metallocene catalyst.

DESCRIPTION - A homogeneous catalytic process for the production of highly-branched amorphous polyolefins with elastomeric properties from ethene involves:

(a) oligomerization of ethene in inert solvent in presence of transition metal compound(s) of formula (I) and optionally cocatalyst(s) in the form of strong neutral Lewis acids or ionic compounds with Lewis or Bronsted acid cations, using compounds (I);

(b) addition of transition metal compound(s) of formula (II) and optionally other cocatalysts as above followed by further reaction in presence of ethene, using compounds (II); and

(c) isolation of the product.

R1, R2 = 4-16C heteroaryl or 6-16C aryl with hydrogen atoms in the two vicinal positions to the linking points between aryl or heteroaryl and Na or Nb;

R3, R4 = H, 1-10C alkyl, 3-10C cycloalkyl, 6-16C aryl, (1-10C alkyl)-(6-14C aryl), or Si(R8)3 with R5 = alkyl, cycloalkyl, aryl or alkyl-aryl as above;

R5-R7 = as for R3-R4, or functional groups based on Group IVA-VIIA elements, or R5 and R6 and/or R6 and R7 together may form condensed 5-, 6- or 7-membered, optionally substituted aliphatic or aromatic carbo- or hetero-cycles;

MI = iron, ruthenium, cobalt, rhodium, nickel or

palladium;

T, Q = neutral or mono-anionic monodentate ligands, or T and Q together may form a diketo-enolate unit or a 2C or 3C alkylene unit with a methyl ketone or linear 1-4C alkyl ester or nitrile end group;

A = a non- or poorly-coordinating anion;

m, p = 0, 1, 2 or 3;

q, n = 1, 2 or 3;

R₉-R₁₂ = as for R₅-R₇;

MII = a Group IIIB, IVB, VB or VIB element;

T', Q' = H, 1-10C alkyl, 6-20C aryl, halogen, -OR', -SR', -OSi(R')₃, -Si(R')₃, -C(R)₂Si(R')₃, -P(R')₂, -N(R')₂, toluenesulfonyl, trifluoroacetyl, trifluoromethanesulfonyl, nonafluorobutanesulfonyl or 2,2,2-trifluoroethanesulfonyl;

Z = -C(R')₂-, -Si(R')₂-, -Ge(R')₂-, -Sn(R')₂-, -BR'- or -O-;

R' = 1-20C alkyl or alkoxy, 3-10C cycloalkyl or cycloalkoxy, 6-16C aryl or aryloxy, or (1-10C alkyl)-(6-10C aryl or aryloxy);

k = 1, 2 or 3;

G = -O-, -S-, -NR-, -PR-, -BR-, -OR-, -SR-, -N(R)₂-, -P(R)₂- or a group of formula (III);

R = H, 1-20C alkyl, 3-10C cycloalkyl, 6-15C aryl, (1-10C alkyl)-(6-10C aryl) or 3-30C organosilyl, or Z_k and G may form an optionally substituted aromatic or heteroaromatic system with 4-16 ring carbons, or Z_k and R₉ and/or R₁₂ may form a mono- or poly-cyclic

aliphatic, aromatic or heteroaromatic ring system.

USE - For the production of highly branched amorphous polyolefins with elastomeric properties, which are used, e.g. as impact modifiers for linear polyolefins, polyamides, polyacetals or polyesters.

ADVANTAGE - A simple and efficient process for the production of highly branched amorphous polyolefins based on ethylene, using a 2- or multi-component catalyst system which is easy to handle, shows high activity and give polyolefins with a high degree of branching.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

ORGANIC CHEMISTRY

Preferred Cocatalysts: The cocatalysts are Boranes; magnesium, lithium or aluminium alkyls; alkylaluminium halides; or alumoxanes (for stage a and b).

Preferred Process: Stages (a) and (b) are performed in a stirred reactor cascade.

Preferred Definitions:

R1, R2 = 4-isopropylphenyl, 4-methylphenyl, 4-methoxyphenyl or phenyl;

R3, R4 = H, methyl, ethyl, isopropyl, tertiary-butyl or triorganosilyl;

R5-R7 = H or methyl;

MI = Fe or Co. T,

Q = halide or trifluoromethanesulfonate, or T = methyl, Q = chloride, bromide or trifluoro-methanesulfonate;

A = tetrakis-(3,5-bis-trifluoromethyl-phenyl) borate, B (C₆F₅)₄-, BF₄-, SbF₆-, AlF₄-, AsF₆-, PF₆- or trifluoroacetate;

MII = titanium or zirconium;

R₉-R₁₂ = 1-10C alkyl or 3-21C organosilyl, optionally with two adjacent residues forming a condensed aromatic ring;

T', Q' = as above;

Z = -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-CH₂-, -CH(butyl)-C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂-, -Si(CH₃)₂-, -Ge(CH₃)₂-, -Sn(CH₃)₂-, -Si(phenyl)₂-, -Si(CH₃)(phenyl)-, -Sn(phenyl)₂-, -(CH₂)₄Si- (sic) or -CH₂-Si(CH₃)₂-;

k = 1, 2 or 3; G = -O-, -S-, -NR-, -PR- or a group of formula (III);

R = methyl, ethyl, n- or iso-propyl, n-, iso- or tert.-butyl, cyclohexyl, phenyl, cyclopentadienyl (Cp), 3-methyl-Cp, 3-n-butyl-Cp, indenyl, tetrahydroindenyl, tetramethyl-Cp, 3-trimethyl-silyl-Cp or 3-phenyl-Cp.

A mixture of 1 mmole iron(II) chloride tetrahydrate and 10 ml THF was treated with a solution of 1 mmole 2,6-bis-(1-(phenylimino)ethyl)-pyridine (from aniline and 2,6-diacetylpyridine) in 10 ml THF, then the mixture was stirred for 2 hours at room temperature (RT) and worked up by evaporation of solvent to give catalyst (Ib) in almost quantitative yield. Catalyst (II) comprised dimethylsilane-diylbis-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirconium dichloride, which was prepared as described in Organometallics 1994, 13, 954. Ethylene was oligomerised for 45 minutes at 40 degreesC and 2 bar in presence of 1 l toluene, 40 micromoles (Ib) and 36 mmoles methylalumoxane, then the addition of ethylene was stopped, 8.0 micromoles (II) was added and polymerisation was resumed for 95 minutes with the

ethylene remaining in the reactor. The mixture was worked up by precipitation with methanol/dilute hydrochloric acid, to give 7.3 g polyethylene with a mol. wt. (Mw) of 178300, a Mw/Mn ratio of 2.06, a glass transition point (Tg) of -52.0 degreesC and a degree of branching of 177 alkyl branches/1000 carbon atoms. If catalyst (Ib) was replaced by the corresponding derivative of 2,6-bis-(1-(2-methylphenylimino)-ethyl)-pyridine, less highly branched polymers were obtained, e.g. with 85 or 34 branches/1000 C and with well-defined melting points as well as Tg. Poorly branched polymers (e.g. 12 branches/1000 C) were also obtained if polymerisation was carried out in presence of both catalysts (Ib) and (II) simultaneously.

TITLE-TERMS: PRODUCE HIGH BRANCH ELASTOMER POLYOLEFIN
IMPACT MODIFIED OLIGOMERISE ETHYLENE
SPECIAL ARYLIMINO PYRIDINE METAL COMPLEX
POLYMERISE METALLOCENE CATALYST

DERWENT-CLASS: A17 E11 E12

CPI-CODES: A02-A06E1; A02-D; A04-G01A; A10-B04;
E05-C; E05-E; E05-F02; E05-L01; E05-L02; E05-M; E05-N;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code A426 A427 A428 A544
A545 A546 A910 A960 B614 B720 B744
B792 B799 B831 B832 C000 C017 C100
C720 C801 C802 C803 C804 C805 C806
C807 D010 D020 D040 F010 F012 F016
F019 F020 F029 F431 G001 G002 G010
G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022
G029 G030 G039 G040 G050 G100 G111
G112 G113 G221 G299 G553 G563 H541
H542 H607 H685 J011 J271 J581 J582
K431 L145 L355 L399 M121 M122 M123
M124 M125 M126 M129 M131 M136 M139
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226

M231 M232 M233 M240 M250 M262 M263
M272 M280 M281 M282 M283 M311 M320
M321 M342 M344 M362 M382 M391 M411
M510 M511 M520 M521 M522 M523 M530
M531 M532 M533 M540 M541 M542 M620
M630 M640 M650 M782 Q121 R038 Markush
Compounds 004623503

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code A313 A351 A426 A427
A428 A544 A545 A546 A910 A940 A970
B205 B215 B233 B405 B415 B433 B505
B614 B720 B744 B752 B792 B799 B809
B819 B829 B831 B832 B834 C000 C009
C017 C100 C710 C720 C801 C802 C803
C804 C805 C806 C807 D010 D020 D040
F012 F016 F019 F020 F029 F431 G001
G002 G010 G011 G012 G013 G018 G019
G020 G021 G022 G029 G030 G039 G040
G050 G100 G111 G112 G113 G221 G299
G553 G563 H541 H542 H601 H607 H609
H643 H685 J011 J171 J271 J581 J582
K431 L145 L355 L399 M121 M122 M123
M124 M125 M126 M129 M131 M136 M139
M144 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M250 M262
M263 M272 M280 M281 M282 M283 M311
M320 M321 M342 M344 M349 M362 M382
M391 M411 M510 M511 M520 M521 M522
M523 M530 M531 M532 M533 M540 M541
M542 M620 M630 M640 M650 M782 Q121
R038 Markush Compounds 004623501

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code A426 A427 A428 A544
A545 A546 A923 A960 B614 B720 B744
B792 B799 B831 B832 D010 D020 D040
F012 F016 F019 F020 F029 F431 G001
G002 G010 G011 G012 G013 G019 G020

G021 G022 G029 G030 G039 G040 G050
G100 G111 G112 G113 G221 G299 G553
G563 H541 H542 L355 L399 M121 M122
M123 M124 M125 M126 M129 M131 M136
M139 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M250 M263
M272 M280 M281 M282 M283 M320 M411
M510 M511 M520 M521 M522 M523 M530
M531 M532 M533 M540 M541 M542 M620
M630 M650 M782 Q121 R038 Markush
Compounds 004623504

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code A313 A351 A426 A427
A428 A544 A545 A546 A923 A940 A970
A980 B205 B215 B233 B405 B415 B433
B505 B614 B720 B744 B752 B792 B799
B809 B819 B829 B831 B832 B834 C009
C100 C710 C720 C801 C802 C803 C804
C805 C806 C807 D010 D020 D040 F010
F012 F016 F019 F020 F029 F431 G001
G002 G010 G011 G012 G013 G018 G019
G020 G021 G022 G029 G030 G039 G040
G050 G100 G111 G112 G113 G221 G299
G553 G563 H541 H542 H601 H607 H609
H643 H685 J011 J171 L355 L399 M121
M122 M123 M124 M125 M126 M129 M131
M136 M139 M144 M210 M211 M212 M213
M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240
M250 M263 M272 M280 M281 M282 M283
M311 M320 M321 M344 M349 M362 M391
M411 M510 M511 M520 M521 M522 M523
M530 M531 M532 M533 M540 M541 M542
M620 M630 M640 M650 M782 Q121 R038
Markush Compounds 004623502

Chemical Indexing M3 *05*

Fragmentation Code A540 A922 A940 B614

B720 B744 B831 B840 C017 C100 C720
C801 C803 C804 C805 C806 C807 D013
D016 D021 D026 D029 G020 G029 G221
G299 G460 M1 M114 M119 M210 M211 M240
M250 M282 M320 M411 M510 M511 M520
M532 M540 M640 M782 Q121 R038 Specific
Compounds RA26R7 Registry Numbers
305652

Chemical Indexing M3 *06*

Fragmentation Code A332 A350 A422 A540
A922 A940 A960 A990 B605 B614 B720
B743 B744 B780 B803 B831 B832 B840
C000 C017 C100 C720 D011 D013 D014
D016 D019 D021 D022 D023 D024 D025
D029 D220 G001 G002 G010 G011 G012
G013 G019 G020 G021 G022 G029 G030
G039 G040 G050 G100 G111 G112 G113
G221 G299 G400 G460 G480 G553 G563
G710 J011 J271 J581 J582 L145 M113
M115 M116 M119 M121 M122 M123 M124
M125 M126 M129 M144 M149 M150 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231
M232 M233 M240 M250 M262 M263 M272
M280 M281 M282 M283 M311 M320 M321
M342 M382 M391 M411 M416 M510 M511
M520 M530 M531 M532 M533 M540 M541
M542 M543 M620 M640 M782 Q121 R038
Markush Compounds 004623505

Chemical Indexing M3 *07*

Fragmentation Code A332 A350 A422 A540
A922 A923 A990 B605 B614 B720 B743
B744 B780 B803 B831 B832 B840 D011
D013 D014 D016 D019 D021 D022 D023
D024 D025 D029 D220 G001 G002 G010
G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022
G029 G030 G039 G040 G050 G100 G111
G112 G113 G221 G299 G400 G460 G480

G553 G563 G710 M113 M115 M116 M119
 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129
 M144 M149 M150 M210 M211 M212 M213
 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240
 M250 M281 M282 M283 M320 M411 M511
 M520 M530 M531 M532 M533 M540 M541
 M542 M543 M782 Q121 R038 Ring Index
 Numbers 68829 68830 Markush Compounds
 004623506

Chemical Indexing M3 *08*
 Fragmentation Code H7 H721 M210 M212
 M320 M423 M510 M520 M530 M540 M610
 M730 M782 Q110 R038 Specific Compounds
 R00326 Registry Numbers 1013

Chemical Indexing M3 *09*
 Fragmentation Code H7 H721 M210 M212
 M320 M423 M510 M520 M530 M540 M610
 M782 R038 Specific Compounds RA009Z
 Registry Numbers 104401

Chemical Indexing M3 *10*
 Fragmentation Code A313 A910 A923 A940
 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804
 C805 C807 M211 M281 M320 M411 M510
 M520 M530 M540 M640 M782 Q121 R038
 Specific Compounds RA00QY Registry
 Numbers 199462

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY- ; 0326U ; 0326S
NUMBERS :

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]
018 ; P0635*R F70 D01;

Polymer Index [1.2]
018 ; P0248*R P0226 D01
F24;

Polymer Index [1.3]
018 ; P1978*R P0839 D01
D50 D63 F41;

Polymer Index [1.4]
018 ; G0033*R G0022 D01
D02 D51 D53; H0000;
H0011*R; P1150;

Polymer Index [1.5]
018 ; ND00;

Polymer Index [1.6]
018 ; A999 A293; A999
A771;

Polymer Index [2.1]
018 ; G0033*R G0022 D01
D02 D51 D53; A999 A782;
A999 A293; L9999
L2595*R L2506; L9999
L2573 L2506; L9999
L2528 L2506; L9999
L2664 L2506; L9999
L2835; H0237*R; H0000;
H0011*R; S9999 S1627
S1605; P1150;

Polymer Index [2.2]
018 ; G0044 G0033 G0022
D01 D02 D12 D10 D51 D53
D58 D82 R00326 1013;
L9999 L2595*R L2506;

L9999 L2573 L2506;
L9999 L2664 L2506;
L9999 L2835; H0237*R;
H0000; S9999 S1627
S1605; P1150; P1161;

Polymer Index [2.3]
018 ; N9999 N6439;
N9999 N5889*R; N9999
N6177*R; N9999 N6633
N6611; N9999 N6848
N6655; N9999 N6860
N6655; N9999 N6780*R
N6655; B9999 B5094
B4977 B4740; B9999
B5107*R B4977 B4740;
B9999 B5005 B4977
B4740; B9999 B4784
B4773 B4740; B9999
B3930*R B3838 B3747;
B9999 B5618 B5572;
B9999 B5607 B5572;

Polymer Index [2.4]
018 ; D01 D60 D49
F35*R; D00 D09 B* 3A
R01668 89131; D01 D11
D10 D50 D68 Mg 2A Al 3A
Li 1A; D01 D11 D10 D50
D70 D68 Al 3A 7A*R;
C999 C124 C113; C999
C293; C999 C340; K9643
K9621;

Polymer Index [2.5]
018 ; D01 D11 D10 D18*R
D14 D13 D32 D75 D50
D62*R D61 D68 D70 F86
3B*R Tr 4B*R 5B*R 6B*R
Si 4A 7A*R; D01 D11 D10

D17*R D13 D33 D77 D78
D45 D48 D50 D68 D70
D95*R F86 F15 Fe 8B Tr
Ni Pd Co Ru Rh; D01 D11
D10 D14 D13 D20 D18 D34
D78 D75 D50 D68 D70
D95*R F86 D62*R D61 Si
4A Cl 7A Zr 4B Tr; D01
D11 D10 D23 D22 D19 D18
D33 D76 D50 D41 D94 F15
N* 5A; C999 C033 C000;
C999 C293; C999 C340;

Polymer Index [2.6]
018 ; D01 D02 D11 D10
D19 D18 D31 D50 D76 D87
R00862 26; A999 A475;

Polymer Index [3.1]
018 ; C999 C124 C113;
C999 C293; P1923 P1912
D01 D10 D11 D50 D68 D81
Al 3A O* 6A;

Polymer Index [3.2]
018 ; Q9999 Q6917;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2001-164175